



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Francesco MASI, et al.

GAU: 1713

SERIAL NO: 10/668,288

FILED: September 24, 2003

FOR: PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF HOMOPOLYMERS AND COPOLYMERS OF CONJUGATED DIENES

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

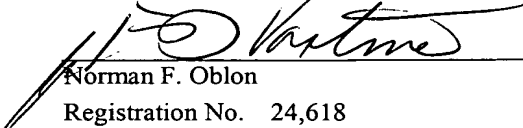
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Italy	MI2002A 002055	September 27, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

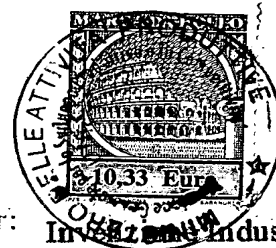
22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002 A 002055**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

29 OTT. 2003

Roma, li

Per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **ENI S.p.A.**
Residenza **ROMA - P.le E. Mattei, 1** codice **00905**
2) Denominazione **POLIMERI EUROPA S.p.A.**
Residenza **BRINDISI - Via E. Fermi, 4** codice **01768800748** **SR**

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **CAVALIERE Giambattista e ALTRI** cod. fiscale **07562850151**
denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE Spa - BREVETTI E LICENZE**
via **F. MARITANO** n. **26** città **S.DONATO MILANESE** cap **20097** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario **VEDI SOPRA**

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) **C08F** gruppo/sottogruppo _____/_____

"PROCEDIMENTO PER LA IDROGENAZIONE DI OMOPOLIMERI E COPOLIMERI DI DIENI CONIUGATI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **MASI Francesco** 3) **SANTI Roberto**
2) **SOMMAZZI Anna** 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) **NESSUNA** _____
2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

____/____/____
____/____/____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **59** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) **0** **PROV** n. tav. **00** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) **2** **RIS** ~~riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni~~ riferimento procura generale
Doc. 4) **1** **RIS** designazione inventore
Doc. 5) **0** **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) **0** **RIS** autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) **0** nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

____/____/____
____/____/____
____/____/____
____/____/____
confronta singole priorità
____/____/____

8) attestati di versamento, totale ~~xx~~ **Euro 472,56.- (Quattrocentosettantadue/56.-)** obbligatorio

COMPILATO IL **25/09/2002**FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **IL MANDATARIO**CONTINUA SI/NO **NO****Ing. Giambattista CAVALIERE**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO****MILANO**codice **1515**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002055

Reg. A.

L'anno **DUEMILADUE**il giorno **VENTISETTE**del mese di **SETTEMBRE**

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto e _____
_____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Monte Berio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

REG. A

NUMERO BREVETTO _____

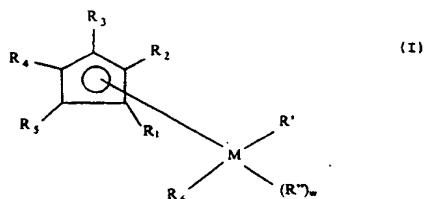
DATA DI RILASCIO / /

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA IDROGENAZIONE DI OMOPOLIMERI E COPOLIMERI DI DIENI CONIUGATI"

L. RIASSUNTO

Si descrive un procedimento per l'idrogenazione di doppi legami olefinici presenti in polimeri e copolimeri di dieni coniugati, che comprende il mettere a contatto con idrogeno in un solvente inerte il suddetto polimero o copolimero di dieni coniugati in presenza di un sistema catalitico, caratterizzato dal fatto che il suddetto sistema catalitico è essenzialmente costituito da uno o più composti di titanio scelti tra quelli di formula generale (I)



in cui:

M è scelto tra $Ti(III)$ e $Ti(IV)$ e relative miscele.



M. DISEGNO

"PROCEDIMENTO PER LA IDROGENAZIONE DI OMOPOLIMERI E
COPOLIMERI DI DIENI CONIUGATI"

ENI S.p.A., Piazza E.Mattei, 1 - ROMA

POLIMERI EUROPA S.p.A., Via E. Fermi, 4 - BRINDISI

* * * *

DESCRIZIONE

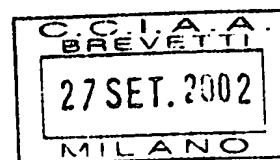
MI 2002A 002055

La presente invenzione riguarda un procedimento per la idrogenazione selettiva di doppi legami olefinici presenti in omopolimeri e copolimeri di dieni coniugati.

Polimeri ottenuti mediante polimerizzazione o copolimerizzazione di dieni coniugati sono largamente usati su scala industriale.

Nella catena polimerica questi (co)polimeri presentano doppi legami olefinici che, utili nel caso si proceda a vulcanizzazione, sono responsabili di una scarsa resistenza alla stabilità, particolarmente all'ossidazione.

In particolare i copolimeri a blocchi ottenuti a partire da dieni coniugati e da idrocarburi aromatici vinil sostituiti sono utilizzati non-vulcanizzati come elastomeri termoplastici o come resine trasparenti resistenti all'impatto o come modificatori di resine stireniche e resine olefiniche. A motivo della presenza di doppi legami olefinici nella catena polimerica, i



suddetti copolimeri a blocchi sono scarsamente resistenti all'ossidazione, all'ozono e all'invecchiamento atmosferico. Ciò costituisce un grave inconveniente alla loro applicazione.

gsl

Questa carenza di stabilità può essere notevolmente ridotta idrogenando selettivamente i doppi legami olefinici dei suddetti copolimeri.

I metodi conosciuti per idrogenare polimeri aventi doppi legami olefinici sono basati su (1) catalizzatori eterogenei supportati che consistono in supporti inerti (ad esempio silice, allumina, carbonio) su cui è depositato un metallo (ad esempio nickel, palladio, platino) e (2) catalizzatori eterogenei non-supportati ottenuti facendo reagire un composto organometallico di nickel, cobalto, titanio o simili, con un composto riducente come un organoalluminio, un organomagnesio od un organolitio.

Rispetto ai catalizzatori eterogenei supportati (1), i catalizzatori non-supportati (2) hanno il pregio di una maggiore attività. Ciò costituisce un cospicuo vantaggio perché consente di operare in condizioni più blande e con quantità minori di catalizzatore.

US-A-4,501,857 descrive un processo di idrogenazione di polimeri non-viventi effettuato in presenza di (A) un bis-(ciclopentadienil) titanio

derivato e (B) almeno un organolitio derivato, il rapporto molare tra atomi di litio ed atomi di titanio essendo da 0.1/1 a 100/1.

EP-A-434,469 descrive una composizione catalitica che comprende almeno un titanio bis-ciclopentadienil derivato ed almeno un composto scelto tra quelli di formula generale (i) $M^2 (AlR^3R^4R^5R^6)$ e (ii) $M^2 (MgR^3R^4R^6)$, ove M^2 è scelto tra litio, sodio e potassio. Il composto (i) può essere ottenuto per reazione di un composto organo-alcalino con un organo-alluminio composto, mentre il composto (ii) può essere ottenuto per reazione di un composto organo-alcalino con un organo-magnesio derivato.

431

EP-A-601,953 descrive un processo di idrogenazione effettuato in presenza di un catalizzatore di formula generale $Cp_2Ti(PhOR)_2$ o $Cp_2Ti(CH_2PPh_2)_2$.

Tutti questi processi presentano alcuni inconvenienti. Il procedimento descritto in US-A-4,501,857 è il più semplice in quanto parte da un composto facilmente disponibile sul mercato (il titanio diciclopentadienil cloruro) e prevede solamente l'aggiunta di un litio derivato organico. Purtroppo i dati stessi di questo brevetto evidenziano come il processo, molto efficace quando applicato ai polimeri viventi, dia una scarsa resa in idrogenazione quando

applicato ai polimeri non-viventi (vedi tabella III per confronto con tabella II).

D'altro canto EP-A-434,469 prevede la presenza dei composti (i) o (ii), i quali richiedono la reazione, non prevista in US-A-4,501,857, tra un organo-alcalino derivato (usualmente un organolitio derivato) ed un organo-alluminio o organo-magnesio derivato, con il composto di titanio. Allo stesso modo il procedimento descritto in EP-A-601,953 è oneroso in quanto prevede la preparazione e l'isolamento di particolari titanio diciclopentadienil derivati ottenuti a partire da Cp_2TiCl_2 .

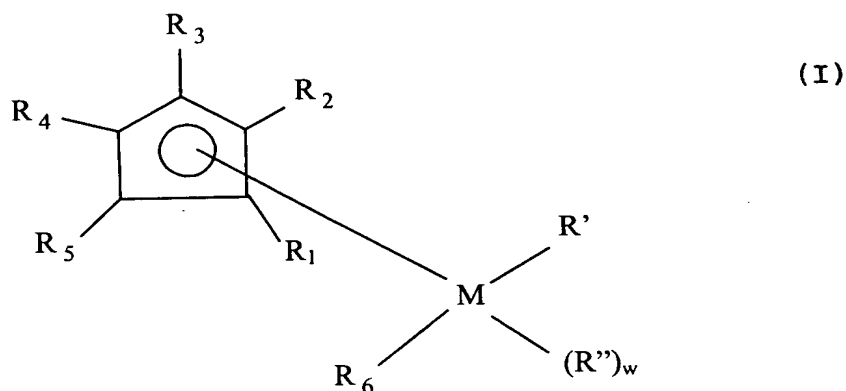
In ogni caso tutti i catalizzatori sopra descritti presentano lo svantaggio di dover essere preparati in situ e di non essere stabili allo stoccaggio.

E' stato ora trovato un procedimento di idrogenazione di doppi legami olefinici che supera gli inconvenienti sopra riportati.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un procedimento per l'idrogenazione di doppi legami olefinici presenti in polimeri e copolimeri di dieni coniugati, che comprende il mettere a contatto con idrogeno in un solvente inerte il suddetto polimero o copolimero di dieni coniugati in presenza di un sistema catalitico, caratterizzato dal fatto che il



suddetto sistema catalitico è essenzialmente costituito da uno o più composti di titanio scelti tra quelli di formula generale (I)



in cui:

- M è scelto tra Ti (III) e Ti(IV) e relative miscele;
- R'' è scelto tra (i) radicale organico o inorganico avente carattere anionico, diverso da ciclopentadienile o ciclopentadienile sostituito, (ii) gruppo oligomerico di formula generale (II);
- i gruppi R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ rappresentano, ciascuno indipendentemente, atomi o radicali legati al gruppo ciclopentadienilico coordinato al metallo M, e sono scelti tra idrogeno e un qualsiasi altro adatto sostituyente organico o inorganico di detto gruppo ciclopentadienilico;
- R₆ è scelto tra : (a) anione inorganico, (b)

gruppo idrocarbilico avente un numero di atomi di carbonio da 1 a 20, (c) R'; preferibilmente scelto tra: ciclopentadiene, ciclopentadiene sostituito, R';

- "w" assume il valore 0 o 1 a seconda della valenza del titanio;

- R' è costituito da un gruppo oligomerico avente la seguente formula (II):



in cui:

A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;

D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;

U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo co-polimerizzabile con una qualsiasi delle suddette diolefine coniugate D o composti vinilaromatici A;

R^I rappresenta un gruppo idrocarbilico avente da 1 a 20 atomi di carbonio,

ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purché la

somma $(x + y)$ sia uguale o maggiore di 2, preferibilmente compresa tra 2 e 50, più preferibilmente tra 2 e 25;

"z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.

La preparazione dei composti di formula generale (I) è riportata nella domanda di brevetto pendente a nome della stessa richiedente. Nella parte sperimentale è riportata la preparazione di alcuni composti di formula generale (I) successivamente usati nelle prove di idrogenazione.

Con il termine "adatto", come utilizzato nel testo e nelle rivendicazioni con riferimento a gruppi, radicali e sostituenti nelle formula di composti organici e organometallici, si intende che quei gruppi, radicali e sostituenti siano compatibili con le caratteristiche di stabilità di detti composti allo stato puro, cioè sostanzialmente inerti verso una qualsiasi parte della molecola in esame sulla base delle caratteristiche di reattività chimica generalmente note al tecnico medio.

Con il termine "derivato", come qui utilizzato con riferimento ad unità monomeriche presenti nella formula generale (II), si intende l'ottenimento di dette unità in accordo con una delle note reazioni di poliaddizione

anionica, sia con meccanismo 1-2 che, quando possibile, 1-4. Le unità monomeriche così ottenute hanno essenzialmente la stessa struttura del monomero da cui derivano, ma una insaturazione in meno, e sono legate con un legame covalente a ciascun lato della catena oligomerica.




g31

Il complesso di formula (I) in accordo con la presente invenzione è un complesso metallocenico di Titanio trivalente o tetravalente, ed è caratterizzato da una migliorata stabilità sia in soluzione che allo stato puro. Pur senza voler limitare in alcun modo la presente invenzione ad alcuna particolare teoria o interpretazione, si ritiene che la vantaggiose e sorprendenti caratteristiche dei detti complessi di formula (I), rispetto ai complessi mono- o bis-metallocenici dell'arte nota, siano attribuibili proprio alla presenza di almeno un gruppo insaturo di formula (II) legato al metallo M.

In accordo con la precedente definizione del complesso di formula (I), il metallo M è scelto tra titanio (III) e titanio (IV).

In accordo con il significato più ampio della presente invenzione il gruppo R' schematicamente rappresentato con la suddetta formula (II) è un gruppo insaturo costituito da una molteplicità di unità

monomeriche di tipo A e/o di tipo D, ed eventualmente U, come sopra specificate, senza alcuna limitazione di formula o sequenza nella catena. In tal senso detta formula (II) deve essere intesa nel più generale significato di formula bruta di detto gruppo oligomerico, senza alcuna limitazione sulla sequenza di dette unità monomeriche o gruppi di unità monomeriche. Inoltre, poiché detti gruppi oligomerici di formula (II) sono ottenibili mediante polimerizzazione anionica in condizioni controllate, detta formula (II) deve essere necessariamente intesa, secondo la pratica usuale, come rappresentativa di una miscela di composti derivanti da un processo di polimerizzazione e pertanto aventi un numero di unità variabile, distribuito intorno ad un valore medio che costituisce il grado medio di polimerizzazione. Le insaturazioni possono essere di tipo olefinico, nelle unità monomeriche D derivate da un diene, o di tipo aromatico, nelle unità A derivate da un composto vinilaromatico.



Gruppi oligomerici di formula (II) in accordo con la presente invenzione possono essere costituiti da un singolo blocco di due o più unità D in sequenza, derivanti da una singola diolefina coniugata, possibilmente polimerizzata in parte con meccanismo 1-4 e in parte con meccanismo 1-2, secondo quanto noto

dalla tecnica della polimerizzazione anionica, oppure da un singolo blocco di due o più unità A in sequenza, derivanti da un singolo composto vinilaromatico.

Compresi nella formula (II) sono inoltre i gruppi oligomerici formati da almeno due unità monomeriche A o almeno due unità monomeriche D, tra loro diverse, derivanti da due o più diolefine coniugate o due o più composti vinilaromatici.

Pure compresi nella formula (II) sono i gruppi oligomerici formati da almeno una unità monomerica D derivante da una diolefina coniugata, almeno una unità monomerica A derivata da un composto vinilaromatico e possibilmente almeno una unità co-polimerizzabile U. Detti gruppi oligomerici possono avere una distribuzione statistica delle diverse unità monomeriche, oppure essere costituiti da blocchi più o meno omogenei di unità A o D o U, legati tra loro.

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, detta formula (II) rappresenta un oligomero a blocchi, preferibilmente di-blocco, in cui si distinguono un primo blocco formato da sole unità D legate tra loro, a sua volta legato con un secondo blocco essenzialmente formato da sole unità A. Con particolari metodi, comunque noti nella tecnica della co-polimerizzazione anionica per ottenere elastomeri, è

438

anche possibile ottenere strutture a tre blocchi, uno di sole unità A, uno di sole unità D e uno comprendente unità A e D in sequenza statistica (denominate "tapered" secondo la tecnica nota). La sequenza con cui i blocchi sono legati tra loro e, rispettivamente, al metallo M e al gruppo R^I , alle estremità, può essere selezionata agevolmente dal tecnico medio in base alle tecniche di polimerizzazione disponibili, come si vedrà nel seguito. Preferibilmente il blocco D è legato al metallo M.

93

Tipiche diolefine polimerizzabili per via anionica per formare unità monomeriche di tipo D sono le 1,3-diolefine aventi da 4 a 20, preferibilmente da 4 a 10 atomi di carbonio, quali, ad esempio, 1,3-butadiene, isoprene, cloroprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 4,5-dietil-1,3-ottadiene e 3-butil-1,3-ottadiene, 1,3-cicloesadiene.

Tipici composti vinilaromatici polimerizzabili per via anionica per formare unità monomeriche di tipo A sono i composti in cui un gruppo con carattere aromatico (anche eteroaromatico) è legato in α ad un gruppo vinilico, cioè olefinico primario, ad esempio, stirene, 4-ter-butilstirene, alfa-metilstirene, o-metilstirene, p-metilstirene, vinilnaftalene, 2-

vinilfurano e 2-vinil-piridina. Derivati vinilaromatici preferiti sono quelli idrocarbilici aventi da 8 a 15 atomi di carbonio.


Tipici composti copolimerizzabili con precedenti, adatti per formare unità monomeriche di tipo U, sono ad esempio gli esteri acrilici e metacrilici, quale il metilmetacrilato.

Gruppi R' particolarmente preferiti sono quelli in cui la somma degli indici ($x + y + z$) è compresa tra 2 e 15. Secondo un particolare aspetto, "z" è uguale a 0, e ($x + y$) è compreso tra 2 e 15. Secondo un altro particolare aspetto, "x" e "z" sono entrambi uguali a 0 e detto gruppo R' è costituito da un oligomero di un diene coniugato avente un grado medio di polimerizzazione da 2 a 15.

Il gruppo R^I in formula (II) rappresenta un gruppo alifatico, cicloalifatico, aromatico o alchilaromatico avente da 1 a 20, preferibilmente da 2 a 10, più preferibilmente da 3 a 6, atomi di carbonio ed è derivato dal residuo organico dell'iniziatore di polimerizzazione nel processo di preparazione di detto gruppo oligomerico di formula (II). Tipici significati non limitativi del gruppo R^I sono, ad esempio, ter-butile, n-butile, isopropile, n-esile, cicloesile, benzile, fenile, toluile.




Il gruppo R" in formula (I) può assumere uno qualsiasi dei significati generici o specifici ad esso normalmente attribuiti nella letteratura tecnica di settore con riferimento ad un sostituyente non ciclopentadienilico del metallo M in un complesso metallocenico. Può pertanto essere inorganico o organico, con carattere più o meno anionico a seconda delle relative elettronegatività dei suoi atomi costituenti. Una seconda estremità di detto gruppo può anche essere unita al gruppo R₆ in formula (I), per formare complessivamente una struttura ciclica comprendente il metallo M, come, ad esempio, nel caso di un gruppo divalente tetrametilene $-(CH_2)_4-$, o il gruppo 1,4-tetrametilendiossi $-O-(CH_2)_4-O-$.



Esempi non limitativi di classi di sostituenti che possono essere rappresentati in tal caso da R" sono, idrogeno, alogeno, quale cloro o bromo, un gruppo C₁-C₂₀ alchile o alchilarile, un gruppo C₃-C₂₀ allile, un gruppo C₃-C₂₀ alchilsilile, un gruppo C₅-C₂₀ cicloalchile, un gruppo C₆-C₂₀ arile o arilalchile, un gruppo C₁-C₂₀ alcossido o tioalcossido, un gruppo C₂-C₂₀ carbossilato o carbammato, un gruppo C₂-C₂₀ dialchilammide e un gruppo C₄-C₂₀ alchilsililammide. Tipici esempi sono idruro, alogenuro, preferibilmente cloruro o bromuro, un gruppo alchile lineare o

ramificato quale metile, etile, butile, isopropile, isoamile, ottile, decile, benzile, un gruppo alchilsilile quale, ad esempio, trimetilsilile, trietilsilile o tributilsilile, un gruppo cicloalchile quale ciclopentile, cicloesile, 4-metilcicloesile, un gruppo arile quale fenile o toluile, un gruppo alcossile o tioalcossile quale metossile, etossile, iso- o sec-butossile, etilsolfuro, un gruppo carbossilato quale acetato, trifluoroacetato, propionato, butirrato, pivalato, stearato, benzoato, o ancora, un gruppo dialchilammide quale dietilammide, dibutilammide, o alchilsilil-ammide, quale bis(trimetilsilil)ammide o etiltrimetilsililammide.



Tra i suddetti, sono preferiti il gruppo cloro e i gruppi organici alchile, alcossido, carbossilato, alchilammide e alchilsilile aventi da 1 a 20 atomi di carbonio.

Secondo un diverso aspetto preferito della presente invenzione, entrambi i gruppi R' e R'' sono indipendentemente gruppi oligomerici di formula (II).

Secondo un altro aspetto della presente invenzione (ossia quando il titanio è tetravalente) i gruppi R', R'' e R₆ possono essere scelti tra i gruppi oligomerici di formula (II).

I due gruppi R' e R'' possono rappresentare due

diversi gruppi di formula (II) legati allo stesso metallo M, oppure, preferibilmente, possono avere sostanzialmente la stessa formula. All'occorrenza, detti complessi possono anche comprendere i due gruppi R' e R" aventi in comune lo stesso gruppo terminale R^I, così da formare con il metallo M una struttura ciclica. Complessi di questo tipo sono ottenibili a partire da un gruppo dianionico vivente, come meglio specificato nel seguito.

Ciascuno dei detti atomi o radicali R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅, legati al gruppo η^5 -ciclopentadienilico nel complesso di formula (I), può essere indipendentemente idrogeno, alogeno o un qualsiasi gruppo idrocarbilico, avente da 1 a 20, preferibilmente da 1 a 10, atomi di carbonio, all'occorrenza sostituito con adatti eteroatomi, quali, ad esempio, Si, Ge, O, F, Cl o Br. Esempi tipici, non limitativi, di tali radicali sono idrogeno, metile, etile, propile, isopropile, butile, sec-butile, isobutile, ter-butile, esile, 2-etilbutile, ottile, decile, dodecile, esadecile, ottadecile, cicloesile, metilcicloesile, etilcicloesile, 2,4,6-trimetilcicloesile, ottilcicloesile, fenile, metilfenile, etilfenile, difenile, 2,4,6-trimetilfenile, ottilfenile, benzile, 4-metilbenzile, difenilmetile, trifluorometile, perfluoroetile,

pentafluorofenile, 3,4,5-trifluorofenile,
diclorofenile, clorofluorofenile, triclorometile, 2-
metossietile, 2-trifluorometilossietile, 4-
metossifenile e 4-etossifenile, trimetilsilile,
triethylsilile.



Inoltre, analogamente a quanto già noto in letteratura per altri complessi ciclopentadienilici dei metalli del gruppo 4 della tavola periodica, due o anche più di detti radicali di adatta struttura possono essere legati fra loro per dare una struttura ciclica o anche policiclica, satura, insatura o aromatica, avente almeno un legame comune ("condensata", secondo il termine normalmente utilizzato) con detto anello ciclopentadienilico. Sono esempi non limitativi di dette strutture cicliche condensate in accordo con la presente invenzione, i gruppi indenile e fluorenile, eventualmente ulteriormente sostituiti, e i gruppi corrispondenti ottenuti per idrogenazione dei loro anelli aromatici. Esempi tipici, non limitativi, sono indenile, fluorenile, 4,5,6,7-tetraidroindenile, 1,3-dimetil-4,5,6,7-tetraidroindenile, 1,2,3-trimetil-indenile, ottaidrofluorenile, i gruppi benzocicloalchilpentadienilici descritti nella domanda di brevetto italiano N. MI00A000680.

Inoltre, secondo la presente invenzione, un

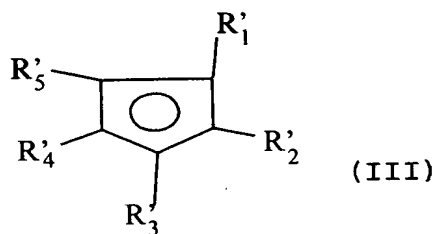
qualsiasi radicale o gruppo condensato legato al gruppo η^5 -ciclopentadienilico presente nel composto di formula generale (I), può essere a sua volta unito covalentemente con detto gruppo R_6 a formare una struttura ciclica cosiddetta "a ponte", secondo la terminologia correntemente utilizzata nel settore, che comprende nel ciclo anche detto metallo M.

gyl

Detto gruppo R_6 secondo la presente invenzione, rappresenta, nella sua forma più generale, un idruro, oppure un qualsiasi gruppo organico o inorganico avente carattere anionico legato al metallo M, in analogia con l'usuale definizione di un legante generico del metallo in un complesso metallocenico. R_6 può pertanto essere, ad esempio, idrogeno, un alogeno o un gruppo alchile, cicloalchile, arile, alcossi, arilossi, ammido o carbossi, avente da 1 a 30, preferibilmente da 1 a 20, atomi di carbonio.

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, detto R_6 comprende un gruppo ciclopentadienilico, legato al metallo M, e può essere eventualmente legato mediante un legame covalente anche al gruppo ciclopentadienilico di formula generale (I), preferibilmente in sostituzione del gruppo R_1 , per formare, come si è detto, una struttura ciclica a ponte.

In particolare detto gruppo R_6 può assumere la seguente formula (III):



in cui ciascuno dei diversi gruppi R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , è scelto indipendentemente tra idrogeno o un qualsiasi radicale alchile, arile o silile avente da 1 a 20, preferibilmente da 1 a 10, atomi di carbonio, ed eventualmente contenente uno o più eteroatomi scelti tra alogeno, ossigeno, zolfo, silicio o germanio, oppure due qualsiasi di tali gruppi, opportunamente vicini tra loro, possono essere legati mediante un legame covalente a formare una struttura ciclica, e inoltre, il gruppo R'_1 del gruppo ciclopentadienilico di formula (III) può essere legato all'occorrenza al gruppo ciclopentadienilico di formula generale (I) mediante un legame covalente in sostituzione del gruppo R_1 , a formare una struttura ciclica cosiddetta "a ponte" secondo la terminologia di uso corrente, la quale comprenda nel ciclo anche detto atomo metallico M di formula (I).

Tale struttura "a ponte" ha generalmente da 1 a 20 atomi di carbonio e può comprendere anche eteroatomi

quali Si o Ge sostituiti con 2 radicali alchilici. Tipiche strutture a ponte note nell'arte sono metilene, dimetilsililene, 1,2-etilene, 1,4-butilene, xililene, ecc..

Esempi non limitativi dei gruppi R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , sono idrogeno, metile, etile, propile, isopropile, butile, sec-butile, isobutile, ter-butile, esile, 2-etilbutile, ottile, decile, dodecile, esadecile, ottadecile, cicloesile, metilcicloesile, etilcicloesile, 2,4,6-trimetilcicloesile, ottilcicloesile, fenile, metilfenile, etilfenile, difenile, 2,4,6-trimetilfenile, ottilfenile, benzile, 4-metilbenzile, difenilmetile, trifluorometile, perfluoroetile, pentafluorofenile, 3,4,5-trifluorofenile, diclorofenile, clorofluorofenile, triclorometile, 2-metossietile, 2-trifluorometilossietile, 4-metossifenile e 4-etossifenile, trimetilsilile, trietilsilile.

Nel caso particolare in cui R'_1 formi una struttura a ponte con il gruppo ciclopentadienilico presente nella formula generale (I), esso è costituito da un gruppo organico divalente, eventualmente comprendente anche eteroatomi opportunamente legati ad atomi di carbonio, quali quelli menzionati in precedenza. Tipici esempi non limitativi di tali

gruppi sono metilene, 1,2-etilene, 1,3-propilene, 1,4-butilene, 1,4-but-2-enilene, dimetilsililene, dietilsililene, 1,2-tetrametildisililene, 1,2-xililene, 1,3-xililene, 1,2-fenilenmetilene, dimetilgermilene, 1,3,cicloesilene.



Secondo un altro aspetto della presente invenzione, R_6 rappresenta un gruppo organico legato al metallo M con un atomo scelto tra N, P, O o S, ad esempio, un qualsiasi gruppo ammido di formula R_7R_8N- , fosfido di formula R_7R_8P- , ossi di formula R_7O- , tio di formula R_7S- , in cui detti gruppi R_7 e R_8 possono assumere uno qualsiasi dei suddetti significati specificati per uno qualsiasi dei gruppi R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 o R'_5 . Tra questi sono risultati di particolare interesse quelli in cui il gruppo R_7 è un gruppo divalente, preferibilmente avente da 1 a 5 atomi di carbonio, legato a ponte anche a detto primo gruppo ciclopentadienilico in formula (I), in sostituzione di R_1 .

Esempi non limitativi di complessi di formula (I) utilizzati nel procedimento della presente invenzione sono:

- $Cp_2Ti[(C_5H_8)_2C_4H_9]$ (MW = 371.42)
- $Cp^*Ti[(C_5H_8)_2C_4H_9]_3$ (MW = 763)
- $Cp_2Ti[(C_5H_8)_5C_4H_9]$ (MW = 575.78)

-- $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_8\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW = 755,94)

-- $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_4\text{H}_6)_5\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW = 505,64)

E' stato sorprendentemente trovato che i composti di formula generale (I) sono attivi nel processo di idrogenazione della presente invenzione anche in assenza di organo-derivati di alluminio e/o magnesio. Ciò costituisce un ulteriore vantaggio non trascurabile, dal momento che semplifica grandemente il sistema di reazione.

E' tuttavia possibile operare in presenza di piccole quantità dei ben noti "scavenger", ossia di sostanze capaci di reagire con le impurezze (particolarmente sostanze protiche, ad esempio acqua), usualmente presenti in varie quantità nel sistema di idrogenazione, particolarmente nel solvente. I suddetti "scavenger" sono usualmente scelti tra idrocarbiderivati di Mg, Zn, Sn, Al. Particolarmente adatti allo scopo si sono rivelati gli alluminio alchil derivati, in particolare $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. E' tuttavia consigliabile non eccedere nelle quantità dei suddetti "scavenger", dal momento che eccessi di questi scavenger possono rallentare il processo di idrogenazione. La quantità massima di scavenger è di 1 mmole/l (vedi anche parte sperimentale).

La reazione di idrogenazione dei (co)polimeri da idrogenare viene effettuata ad una temperatura da 20°C a 200°C, preferibilmente da 70°C a 160°C, e ad una pressione da 1 a 50 bar. Per quanto concerne il solvente di reazione, esso è preferibilmente scelto tra idrocarburi saturi, alifatici o cicloalifatici, e relative miscele. Particolarmente adatti come solventi sono esano, cicloesano, e relative miscele.

g31

Secondo una forma di attuazione, nel reattore di idrogenazione viene caricata, sotto atmosfera di idrogeno, la soluzione del (co)polimero da idrogenare e successivamente viene caricata la soluzione del catalizzatore di formula generale (I). Il tutto viene quindi pressurizzato con idrogeno e portato alla temperatura desiderata. Una volta terminata la idrogenazione, il polimero idrogenato viene recuperato secondo tecniche note (ad esempio strippaggio con vapore, coagulazione del polimero).

In alternativa si può inizialmente portare la soluzione da idrogenare alla temperatura desiderata e quindi aggiungere la soluzione del catalizzatore. Le successive operazioni sono uguali.

Il procedimento della presente invenzione può essere effettuato in presenza di quantità di catalizzatore anche molto basse, indicativamente da 50

a 150 ppm di titanio rispetto al (co)polimero da sottoporre ad idrogenazione, con un rapporto tra moli di titanio e doppi legami olefinici sino a 1/60000.

Il procedimento della presente invenzione è applicabile alla idrogenazione di qualsiasi polimero o copolimero contenente doppi legami olefinici, preferibilmente a (co)polimeri di dieni coniugati, ottenuti polimerizzando o copolimerizzando dieni coniugati aventi un numero di atomi di carbonio da 4 a 12.

I (co)polimeri di dieni coniugati includono omopolimeri di dieni coniugati, interpolimeri di differenti dieni coniugati e copolimeri ottenuti copolimerizzando almeno un diene coniugato con almeno una olefina copolimerizzabile con il suddetto diene coniugato.

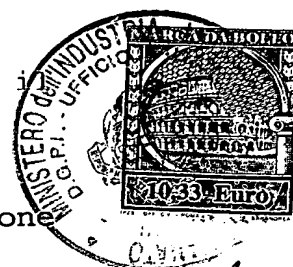
Esempi tipici di dieni coniugati sono 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 4,5-dietil-1,3-ottadiene e 3-butil-1,3-ottadiene. Particolarmente utili come intermedi per la produzione di elastomeri dotati di eccellenti proprietà chimico-fisiche sono l'isoprene ed il 1,3-butadiene, più preferibilmente il 1,3-butadiene. Tipici esempi di omopolimeri utilizzabili nel processo della presente

4/31

invenzione sono quindi il polibutadiene, poliisoprene ed i copolimeri butadiene / isoprene.

Monomeri olefinici utili nella copolimerizzazione assieme ai dieni soprariportati sono tutti quei monomeri insaturi copolimerizzabili con i suddetti dieni coniugati, particolarmente gli idrocarburi aromatici vinil sostituiti. Fra essi sono particolarmente apprezzabili stirene, ter-butyl stirene, alfa-metil stirene, o-metil stirene, p-metil stirene, vinil naftalene. In particolare il composto vinil aromatico più utile è lo stirene.

Tipici esempi di copolimeri a blocchi utilizzabili nel processo di idrogenazione della presente invenzione sono quelli aventi formula generale $(B-T-A-B)_nX$ e $(A-T-B)_nX$, ove B sono blocchi polidienici uguali o diversi tra loro, A è un blocco polivinilaromatico, T è un segmento copolimerico statistico formato da unità dieniche e vinilaromatiche, X è un radicale di accoppiamento di valenza n, ove n è un intero da 1 a 20, il contenuto in segmento T essendo da 0 a 40% peso. Nel caso in cui n sia uguale ad 1, X è il residuo di un agente di spegnimento, ad esempio $-Si-(CH_3)_3$, nel caso di utilizzo di monoclorotrimetilsilano come agente di spegnimento. Nel caso n sia uguale o superiore a 2, X è il residuo di un agente di accoppiamento, come ad



esempio $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ nel caso del dimetilclorosilano, $=\text{Si}(\text{CH}_3)$ nel caso del metiltriclorosilano e $=\text{Si}=$ nel caso del tetracloruro di silicio.

Nei suddetti copolimeri a blocchi, il tenore in idrocarburi aromatici vinil-sostituiti è da 5 a 95%, preferibilmente da 10 a 60%. Nei suddetti copolimeri il tenore di unità 1,2 o 3,4 della fase polidienica può variare tra 10 e 80%.

Oltre ai copolimeri stirene - diene a blocchi soprariportati, con il processo della presente invenzione si possono idrogenare copolimeri random di struttura lineare o ramificata aventi monomeri distribuiti statisticamente nella catena polimerica e quantità di unità 1,2 o 3,4 variabili da 10 a 80%.

I (co)polimeri utilizzabili nel processo della presente invenzione non sono particolarmente discriminati dal punto di vista del peso molecolare. Generalmente, tuttavia, essi hanno un peso molecolare medio numerico da 1000 a circa un milione.

I copolimeri utilizzabili nel processo della presente invenzione possono essere prodotti con qualsiasi metodo descritto nella prior art, ad esempio la polimerizzazione anionica e la polimerizzazione mediante complessi metallorganici. Preferibilmente i suddetti (co)polimeri sono preparati mediante la

polimerizzazione anionica in presenza di almeno un composto organico avente almeno un atomo del litio nella molecola. Esempi di tali composti organici del litio sono n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, ter-butil litio, n-pentil litio, benzilo litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,5-dilitio-pentano, 1,2-dilitio-difenil etano.

431

Nel caso la polimerizzazione sia stata effettuata mediante la tecnica della polimerizzazione anionica, il procedimento della presente invenzione consente di operare sia con (co)polimeri viventi che con (co)polimeri accoppiati o disattivati.

I seguenti esempi sono riportati per una migliore comprensione della presente invenzione.

ESEMPI

Preparazione di complessi di Titanio

Preparazione del complesso A (20476/1)

In un tipico esperimento 1,65 ml (2,8 mmol) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 2 ml di cicloesano dry. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,38 g (5,6 mmol) di isoprene appena distillato su NaH mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti pian piano 0,6 g (2,8 mmol) di bis(ciclopentadienil)titanio(III)cloruro

[formula Cp_2TiCl ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$)] (preparato secondo quanto riportato in letteratura: *Inorganic Synthesis* vol 21, p 84) sciolti in toluene (40 ml). Si lascia sotto agitazione per 2 h. La colorazione cambia dal rosso al viola-porpora. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto della pompa meccanica ottenendo 1 g di solido di color viola-porpora, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso bis($(\eta^5$ -ciclopentadienil)Ti(poliisoprenile) avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2.

Analisi elementare per $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW = 371.42):

Teorico: Ti = 12,89% peso

Trovato: Ti = 12,80% peso.

Preparazione del complesso B (20476/25)

In un tipico esperimento 3,2 ml (4,815 mmol) di una soluzione 1,5 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 3,4 ml di cicloesano dry. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,655 g (9,6 mmol) di isoprene appena distillato su NaH mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti pian piano 0,55 g (2,2 mmol) di Cp_2TiCl_2 sciolti in toluene (25 ml). Si lascia sotto agitazione per tutta la notte. La colorazione

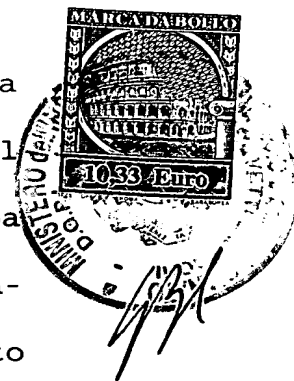
cambia dal rosso al viola porpora. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto della pompa meccanica ottenendo 0,8 g di solido di color viola-porpora, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso bis-(η^5 -ciclopentadienil)Ti(poliisoprenile) avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 2, essenzialmente analogo al Complesso A ottenuto in accordo con il precedente esempio. Da misure mediante EPR è stato determinato che il titanio si trova tutto nello stato di ossidazione (III). Si ritiene che nel corso della reazione di preparazione, il titanio si riduca dallo stato di ossidazione (IV) allo stato (III) per β -eliminazione, in analogia a quanto generalmente già noto per i complessi ciclopentadienilici dialchilici di titanio.

Analisi elementare per $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW = 371.42)

Teorico: Ti = 12,89% peso

Trovato: Ti = 12,79% peso

Ti(III) = 100% molare calcolato mediante misure EPR. La caratterizzazione EPR è stata effettuata con uno spettrometro Brucker ESP300E. Le soluzioni in toluene dei campioni sono state analizzate tal quali per



semplice trasferimento nel tubo portacampioni a temperatura ambiente.

Preparazione del complesso C (20450/68)

In un tipico esperimento 3,2 ml (4,8 mmoli) di una soluzione 1,5 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 3,4 ml di cicloesano dry. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,655 g (9,6 mmol) di isoprene appena distillato su NaH mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione, raffreddata con un bagno di acqua e ghiaccio a circa 10°C e riparata dalla luce con un foglio di alluminio, vengono aggiunti pian piano 0,55 g (2,2 mmol) di Cp_2TiCl_2 sciolti in toluene (25 ml). Si lascia sotto agitazione per tutta la notte. La colorazione cambia dal rosso al marron scuro. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto della pompa meccanica ottenendo 0,9 g di solido oleoso di color marron, il quale, dopo caratterizzazione mediante EPR e $^1\text{HNMR}$, è risultato costituito prevalentemente da un complesso $\text{bis}(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{Ti(IV)(poliisoprenile)}_2$, con circa il 5% del corrispondente complesso di Ti(III), in cui il gruppo isoprenile ha un grado di polimerizzazione medio di 2. La conduzione della reazione a bassa temperatura

e con fotoschermatura ha consentito di inibire la reazione di β -eliminazione, ottenendo in prevalenza il desiderato complesso di Ti(IV).

Analisi elementare: Ti = 8,7% peso

Ti(III) = 5% molare (calcolato mediante misure EPR) rispetto al titanio totale.

g31

Preparazione del complesso D (20476/20)

In un tipico esperimento 3,35 ml (5,7 mmol) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 4 ml di cicloesano dry. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,78 g (11,4 mmol) di isoprene appena distillato su NaH mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti pian piano 0,55 g (1,9 mmol) di Cp^*TiCl_3 sciolti in toluene (15 ml). Si lascia sotto agitazione per tutta la notte. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto della pompa meccanica ottenendo 1,3 g di solido di color marron, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso $\text{tris}(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{poliisoprenile})_3$.

Analisi elementare per $\text{Cp}^*\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{C}_4\text{H}_9]_3$ (MW = 763):

Teorico: Ti = 6,27%

Trovato: Ti = 6,0%

Preparazione del complesso E

In un tipico esperimento 1,65 ml (2,8 mmol) di una soluzione 1,7 M di t-butillitio in pentano vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 2 ml di cicloesano dry. Nella soluzione vengono poi gocciolati 0,95 g (14 mmol) di isoprene appena distillato su NaH mantenendo il tutto sotto agitazione. Alla soluzione vengono aggiunti pian piano 0,6 g (2,8 mmol) di Cp_2TiCl (preparato secondo quanto riportato in letteratura: *Inorganic Synthesis* vol 21, p 84) sciolti in toluene (40 ml). Si lascia sotto agitazione per 2 h. Si filtra la soluzione su setto poroso G4 e poi si allontana il solvente per evaporazione sottovuoto della pompa meccanica ottenendo 1,55 g di solido oleoso, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{poliisoprenile})$, avente un grado di polimerizzazione medio dell'isoprene di 5.

Analisi elementare per $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW = 575.78):

Teorico: Ti = 8,32%

438

Trovato: Ti = 6,3%

Sintesi del complesso F

2,55 ml (4 mmol) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio vengono introdotti sotto agitazione in un provettone contenente 6,8 ml di cicloesano dry e 2,29 ml (20 mmol) di stirene distillato fresco su CaH (stirene/Li = 5). Si lascia sotto agitazione per circa 2 ore.

Alla soluzione vengono aggiunti pian piano 0,85 g (4 mmol) di $(Cp)_2TiCl$ (Li-R/Ti = 1) sospesi in toluene (circa 25 ml). Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto della pompa meccanica ottenendo circa 3g di un solido oleoso, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso $(Cp)_2Ti(\text{polistirile})$, avente un grado di polimerizzazione medio dello stirene di 5.

Analisi elementare per $(C_5H_5)_2Ti[(C_8H_8)_5C_4H_9]$
(MW 755,94)

Teorico: Ti = 6,33% peso

Trovato: Ti = 6,2% peso.

Sintesi del complesso G

2 ml di butadiene, essiccati per passaggio su una colonna riempita di setacci molecolari, vengono



condensati in uno schlenk tenuto a -20°C . Al butadiene vengono poi aggiunti 8.5 ml di cicloesano. Nel reattore portato a temperatura ambiente vengono poi introdotti sotto agitazione 3 ml (4,8 mmol) di una soluzione 1,57 M in pentano di t-butillitio. Si lascia sotto agitazione per circa 2 ore.

4/38

Alla soluzione vengono aggiunti pian piano 1.025 g (4.8 mmol) di $(\text{Cp})_2\text{TiCl}$ ($\text{Li-R/Ti} = 1$) sospesi in toluene (circa 25 ml). Si lascia sotto agitazione per 5 ore. Si filtra in atmosfera inerte su setto poroso (G4), il filtrato viene evaporato sottovuoto della pompa meccanica ottenendo circa 2 g di un solido oleoso, il quale, dopo caratterizzazione, è risultato essenzialmente costituito dal complesso $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{polibutadienile})$, avente un grado di polimerizzazione medio del butadiene di 5.

Analisi elementare per $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[(\text{C}_4\text{H}_6)_5\text{C}_4\text{H}_9]$ (MW 505,64)

Teorico: Ti = 9,47% peso

Trovato: Ti = 9,53% peso

Preparazione del catalizzatore

In un tubo Schlenk, in cui precedentemente sono stati fatti 3 cicli vuoto-argon, vengono caricati in atmosfera di argon e sotto agitazione, il catalizzatore nella quantità desiderata e 10 ml di cicloesano dry (grado HPLC, anidrificato per distillazione su LiAlH_4

con contenuto di $H_2O \leq 2$ ppm). La determinazione dell'acqua è stata fatta utilizzando un titolatore Karl-Fisher della Mettler Toledo DL37.

1) Reazione di idrogenazione di gomme SBS non spente

Una soluzione polimerica di SBS in cicloesano (con le seguenti caratteristiche: composizione percentuale in peso stirene/butadiene 30/70, 40% di vinili e Mw di 70000) ottenuta per polimerizzazione anionica, secondo i metodi ben conosciuti nello stato dell'arte, è trasferita t.q. e senza bisogno di spegnimento, in un reattore d'acciaio del tipo Buchi da 1 litro. La miscela è agitata a 1000 rpm. Si carica poi idrogeno fino ad una pressione di 4 bar e la temperatura è termostata al valore desiderato. Il catalizzatore, nella quantità indicata nella tabella 1, sciolto in 10 ml di cicloesano dry (anidrificato per distillazione su $LiAlH_4$) viene introdotto nel reattore. La pressione di idrogeno nel reattore è portata al valore desiderato. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 1.

2) Reazione di idrogenazione di gomme SBS

Una soluzione di gomma SBS (con le seguenti caratteristiche: composizione percentuale in peso stirene/butadiene 30/70, 40% di vinili e Mw di 70000) è trasferita, in un reattore d'acciaio del tipo Buchi da 1 litro. Nel caso in cui il solvente utilizzato per la

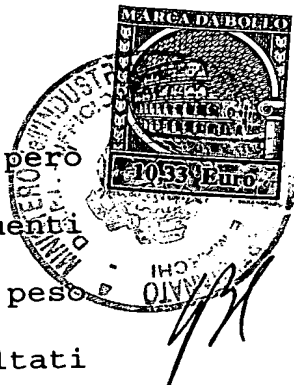
43

diluizione o la dissoluzione della gomma sia cicloesano purificato/anidrificato mediante l'uso di setacci molecolari 3Å/5Å (contenuto medio di H₂O di circa 10 ppm, valore determinato mediante titolatore Karl-Fisher), allora si aggiunge alla soluzione polimerica uno scavenger di impurezze protiche in quantità max di 1 mmole/l (scavenger di impurezze da utilizzare sono quelli riportati in letteratura preferibilmente Al(i-C₄H₉)₃, abbreviato con Al(i-Bu)₃). Se invece il solvente utilizzato per la diluizione/dissoluzione della gomma SBS è un solvente grado HPLC purificato/anidrificato per distillazione su LiAlH₄ (contenuto medio di H₂O di circa 2 ppm, valore determinato mediante titolatore Karl-Fisher) allora non è necessario utilizzare uno scavenger di impurezze protiche. La miscela è agitata a 1000 rpm. Viene poi caricato idrogeno fino ad una pressione di 4 bar e la temperatura è termostata al valore desiderato. Il catalizzatore, nella quantità indicata nelle tabelle, sciolto in 10 ml di cicloesano dry (anidrificato per distillazione su LiAlH₄) viene introdotto nel reattore. La pressione di idrogeno nel reattore è portata al valore desiderato.

I risultati ottenuti sono riportati nelle Tabelle 2-8.

3) Reazione di idrogenazione di gomme SIS

Si opera come negli esempi precedenti utilizzando però una soluzione polimerica di SIS (con le seguenti caratteristiche: composizione percentuale in peso stirene/butadiene 30/70 e Mw di 50000). I risultati sono riportati in Tabella 9.



COMMENTO ALLE TABELLE

Tabella 1

In Tabella 1 sono riportate le prove di idrogenazione di 400 g di una soluzione polimerica living di SBS all'8% peso in cicloesano (caratteristiche: composizione percentuale in peso stirene/butadiene 30/70, 40% di vinili e Mw di 70000), utilizzata t.q. senza reazioni di terminazione/spegnimento con killer, utilizzando i catalizzatori A, B, C, E in quantità pari a 100 ppm di titanio rispetto al polimero essiccato. Tali catalizzatori portano al 99% di idrogenazione del polimero dopo 30 minuti, dimostrandosi attivi senza bisogno della presenza di cocatalizzatori.

Tabella 2

In Tabella 2 sono riportate le prove di idrogenazione di soluzioni di gomme SBS a varia concentrazione con i catalizzatori A, G, F in quantità tale da avere 100 ppm di titanio rispetto al polimero essiccato. Le varie soluzioni polimeriche sono ottenute utilizzando per la

diluizione/dissoluzione della gomma in solvente grado HPLC purificato e anidrificato per distillazione su LiAlH_4 . Il contenuto di acqua nel solvente è stato determinato mediante titolatore Karl Fisher. Se la quantità di acqua residua nel solvente (vedi esempi 2 e 3 ove $\text{H}_2\text{O} = 0.039 \text{ mmol}$) è nettamente più bassa rispetto alla quantità di catalizzatore (A) (0,1 e 0,094 mmol rispettivamente) allora si può utilizzare il solo catalizzatore senza bisogno di uno scavenger di impurezze, ottenendo un buon grado di idrogenazione della gomma. Nell'esempio 1 si può vedere che se la quantità di acqua nel solvente (0,041 mmol) è vicina alla quantità di catalizzatore (A) utilizzato (0,067 mmol) allora l'idrogenazione della gomma dopo 30 minuti è solo del 63% a causa dello scassarsi di una certa quantità di catalizzatore da parte dell'acqua. Aggiungendo nelle stesse condizioni di reazione uno scavenger di impurezze $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (0,1 mmol) (vedi esempio 4), il grado di idrogenazione dopo 30 minuti arriva al 99%. Un altro scavenger di impurezze che può essere utilizzato è il $\text{Mg}(\text{Bu})_2$, che però si mostra meno efficace rispetto al $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (vedi esempi 5 e 4 rispettivamente). L'utilizzo di un eccesso di scavenger di impurezze non solo non è necessario, ma può

43

addirittura risultare dannoso (esempi 6 e 7) portando ad un grado di idrogenazione più basso.

Risultati analoghi si ottengono con i composti G ed F (vedi esempi 8-11 di Tabella 2).

Tabella 3

In Tabella 3 sono riportate le prove di idrogenazione di soluzioni di gomme SBS (caratteristiche: composizione percentuale in peso stirene/butadiene 30/70, 40% di vinili e Mw di 70000) a varia concentrazione (soluzioni ottenute utilizzando per la diluizione/dissoluzione della gomma un solvente purificato e anidrificato mediante l'uso di setacci molecolari 3Å/5Å). Il contenuto di acqua nel solvente è stato determinato mediante titolatore Karl Fisher. Tutte le prove sono state condotte utilizzando una quantità di catalizzatore (A) tale che il titanio sia pari a 100 ppm rispetto al polimero essiccato. Dall'esempio 4 si può vedere che se la quantità di acqua nel solvente (0,21 mmol) è maggiore della quantità di catalizzatore utilizzato (0,067 mmol), allora l'idrogenazione della gomma dopo 30 minuti è solo del 22% a causa dello scassarsi di una certa quantità di catalizzatore da parte dell'acqua. Aggiungendo nelle stesse condizioni di reazione uno scavenger di impurezze $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (0,3 mmol) (vedi

esempio 1), il grado di idrogenazione dopo 30 minuti arriva al 98%. Un altro scavenger di impurezze utilizzabile è il $Mg(Bu)_2$, che però si mostra meno efficace rispetto al $Al(i-Bu)_3$ (confronta esempi 2 e 1 rispettivamente). L'utilizzo di un eccesso di scavenger di impurezze non solo non è necessario, ma può addirittura risultare dannoso (confronta esempi 3 ed 1) portando ad un grado di idrogenazione più basso (90%).

43

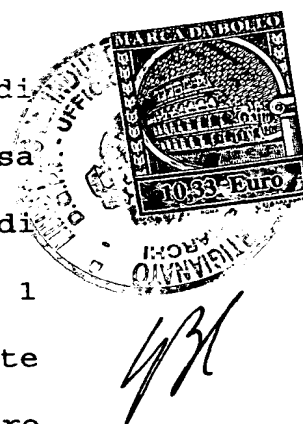
Tabella 4

In Tabella 4 sono riportate prove di idrogenazione di soluzioni di gomme SBS (caratteristiche: composizione percentuale in peso stirene/butadiene 30/70, 40% di vinili e Mw di 70000) a diversa concentrazione (soluzioni ottenute utilizzando per la diluizione/dissoluzione della gomma un solvente grado HPLC purificato e anidrificato per distillazione su $LiAlH_4$) ed utilizzando i catalizzatori B ed E in assenza di scavenger di impurezze. Il catalizzatore B ed E, che differiscono nel numero di unità isopreniliche presenti nella catena alchenilica, a parità di condizioni di reazione mostrano un comportamento analogo (vedi esempi 3 e 5). Ambedue i catalizzatori risentono della quantità di H_2O presente nel solvente di reazione (confronta esempi 2 e 3 per il catalizzatore B e 4 e 5 per il catalizzatore E).

Infatti a parità di acqua presente nel mezzo di reazione (0.039 mmol), il grado di idrogenazione passa dal 97% al 93 - 94% diminuendo la quantità di catalizzatore da 0,1 mmol a 0.094 mmol. Nell'esempio 1 si può vedere che se la quantità di acqua nel solvente (0,041 mmol) è vicina alla quantità di catalizzatore (B) utilizzato (0,067 mmol) allora l'idrogenazione della gomma dopo 30 minuti è solo del 63% a causa dello scassarsi di una certa quantità di catalizzatore da parte dell'acqua.

Tabella 5

In Tabella 5 sono riportate le prove di idrogenazione di soluzioni di gomme SBS a varia concentrazione (8% e 12,5%) con il catalizzatore C in quantità tale da avere 100 ppm di titanio rispetto al polimero essiccato. Le due soluzioni polimeriche sono ottenute utilizzando per la diluizione/dissoluzione della gomma un solvente grado HPLC purificato e anidrificato per distillazione su LiAlH_4 . Il contenuto di acqua nel solvente è stato determinato mediante titolatore Karl Fisher. Nell'esempio 1, essendo la quantità di titanio utilizzata (0,067mmol) vicina alla quantità dell'acqua presente nel solvente (0,041mmol), si utilizza $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ come scavenger (0,1 mmol) ottenendo un grado di idrogenazione del 99% dopo 30 minuti. Nell'esempio 2,



essendo la soluzione di gomma più concentrata ed avendo quindi una quantità di acqua nel solvente minore (0,039 mmol) rispetto alla quantità di titanio utilizzata (0,1 mmol), non viene utilizzato uno scavenger ottenendo dopo 30 minuti un grado di idrogenazione del 98%.

438

Tabella 6

In Tabella 6 sono riportate le prove di idrogenazione di soluzioni di gomme SBS a varia concentrazione (8% e 12,5%) con il catalizzatore D in quantità tale da avere 100 ppm di titanio rispetto al polimero essiccato. Le due soluzioni polimeriche sono ottenute utilizzando per la diluizione/dissoluzione della gomma un solvente grado HPLC purificato e anidrificato per distillazione su LiAlH_4 . Il contenuto di acqua nel solvente è stato determinato mediante titolatore Karl Fisher. Il composto D, che è un monometallocene trialchilato, risulta un catalizzatore meno efficace, infatti porta dopo 30 minuti ad un grado di idrogenazione del 69% in presenza di $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, mentre in assenza di scavenger porta ad un grado di idrogenazione del 62%.

Tabella 7

In Tabella 7 sono riportate prove di idrogenazione di gomme SBS utilizzando il catalizzatore A dopo 3 mesi, 6 mesi e 12 mesi dalla preparazione, allo scopo di valutare la stabilità del catalizzatore stesso nel

tempo. Il catalizzatore A dopo la preparazione è stato conservato in un tubo Schlenk in atmosfera di argon. Le prove a diverso tempo di invecchiamento portano ad un risultato analogo (G.I. ~ 97 - 98% dopo 30') e confrontabile col valore (G.I. = 98%) ottenuto utilizzando il catalizzatore A subito dopo la preparazione (vedi esempio 2 di Tabella 2).

4/31

Tabella 8

In Tabella 8 è riportato l'effetto della temperatura sulla reazione di idrogenazione di gomme SBS utilizzando il catalizzatore A. Aumentando la temperatura si osserva, a parità delle altre condizioni, un aumento nella velocità di idrogenazione passando da un G.I. = 70% dopo 30 minuti per $T = 80^{\circ}\text{C}$, a un G.I. = 99% per $T = 130^{\circ}\text{C}$.

Tabella 9

In Tabella 9 sono riportate le prove di idrogenazione di soluzioni cicloesamiche di gomme SIS (caratteristiche: composizione in peso percentuale stirene/diene 30/70 e Mw di 50000) a varia concentrazione (7,5%, 8% e 12,5% peso/peso) e a varia pressione di idrogeno, ad una temperatura di 130°C , con il catalizzatore A in quantità tale da avere 200 ppm di titanio rispetto al polimero essiccato. Le soluzioni polimeriche sono ottenute utilizzando per la

diluizione/dissoluzione della gomma un solvente grado HPLC purificato e anidrificato per distillazione su LiAlH_4 . Il contenuto di acqua nel solvente è stato determinato mediante titolatore Karl Fisher. All'aumentare della pressione di idrogeno si osserva un aumento del grado di idrogenazione che dopo 120 minuti passa dal 64% per una pressione di idrogeno di 8 bar al 92% per $P = 24$ bar.

431

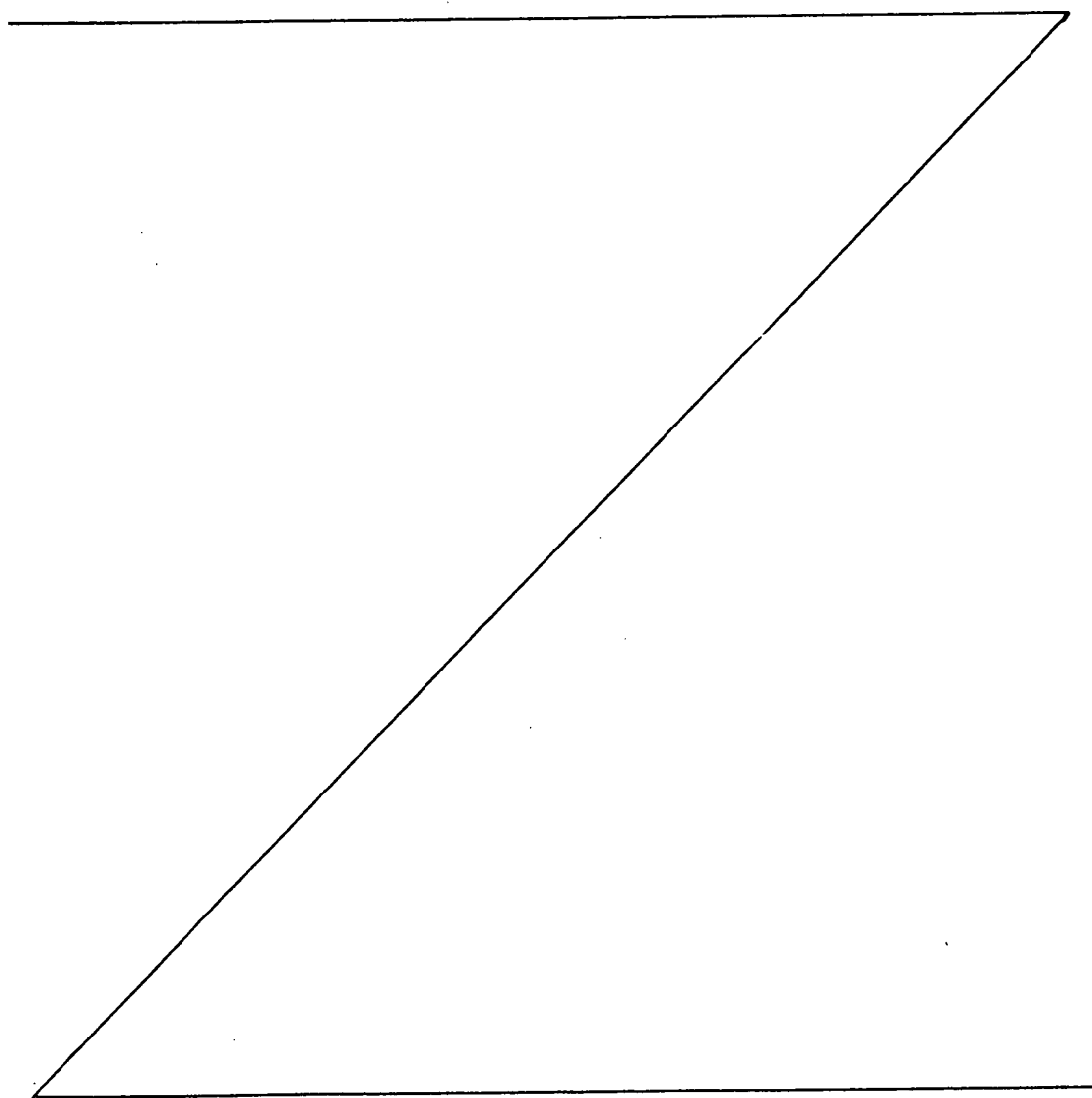


Tabella 1. Idrogenazione gomme SBS

Prova	Comp.	Soluzione polimerica	Concentrazione polimerica	Ti		scavenger		G.I. fase dienica (%) 30'
				mg	mmol	tipo	mmol	
1	A	400	8	3,2	0,067	-	-	99
2	B	400	8	3,2	0,067	-	-	99
3	C	400	8	3,2	0,067	-	-	99
4	E	400	8	3,2	0,067			99

Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano;
 catalizzatore utilizzato pari ad avere 100 ppm di Ti
 rispetto al polimero essiccato, $T = 100^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 8 \text{ bar}$
 G.I. fase stirenica a fine reazione < 1 .



4/31

Tabella 2. Idrogenazione gomme SBS

Prova	Comp.	Soluz. polim. g	Conc. polim. peso%	H ₂ O nel solv. mmol	Ti		scavenger		G.I. fase dienica (%) 30'
					mg	mmol	tipo	mmol	
1	A	400	8	0,041	3,2	0,067	-	-	63
2	A	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	-	98
3	A	600	7,5	0,039	4,5	0,094	-	-	99
4	A	400	8	0,041	3,2	0,067	Al(i-Bu) ₃	0,1	99
5	A	400	8	0,041	3,2	0,067	Mg(Bu) ₂	0,1	78
6	A	400	8	0,041	3,2	0,067	Mg(Bu) ₂	0,5	38
7	A	400	8	0,041	3,2	0,067	Al(i-Bu) ₃	0,5	88
8	G	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	-	98
9	G	600	7,5	0,039	4,5	0,094	-	-	96
10	F	400	8	0,041	3,2	0,067	-	-	58
11	F	400	8	0,041	3,2	0,067	Al(i-Bu) ₃	0,15	99

Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano;
catalizzatore utilizzato in quantità tale da avere 100
ppm di Ti rispetto al polimero essiccato, T= 100°C, P_{H₂}
= 8 bar.

*Contenuto di H₂O nel solvente misurato mediante
titolatore Karl-Fisher. Solvente (cicloesano)
purificato mediante distillazione su LiAlH₄.

G.I. fase stirenica a fine reazione < 1.

Tabella 3. Idrogenazione gomme SBS

Prova	Comp.	Soluz. polim.	Conc. polim.	H ₂ O nel solvente*	Ti		scavenger		G.I. fase dienica (%) 30'
		g	peso%	mmol	mg	mmol	tipo	mmol	
1	A	400	8	0,21	3,2	0,067	Al(i-Bu) ₃	0,3	98
2	A	400	12,5	0,195	5,0	0,1	Mg(Bu) ₂	0,3	80
3	A	600	7,5	0,195	4,5	0,094	Al(i-Bu) ₃	0,5	90
4	A	400	8	0,21	3,2	0,067	-	-	22

Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano;
catalizzatore utilizzato in quantità tale da avere 100 ppm
di Ti rispetto al polimero essiccato, T= 100°C, P_{H₂} = 8 bar.
G.I. fase stirenica a fine reazione < 1

*Solvente (cicloesano) purificato mediante l'uso di setacci
molecolari 3Å/5Å. Contenuto di H₂O nel solvente misurato
mediante titolatore Karl-Fisher).

Tabella 1. Idrogenazione gomme SBS

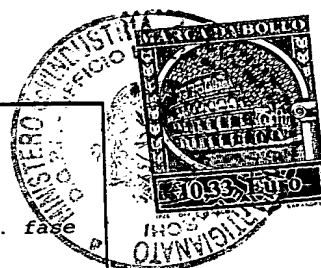
Prova	Comp.	Soluz. polim..	Conc. polim.	H ₂ O nel solvente	Ti		scavenger		G.I. fase dienica (%) 30'
		g	peso%	mmol	mg	mmol	tipo	mmol	
1	B	400	8	0,041	3,2	0,067	-	-	60
2	B	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	-	93
3	B	600	7,5	0,039	4,5	0,094	-	-	97
4	E	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	-	94
5	E	600	7,5	0,039	4,5	0,094	-	-	97

Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano;
catalizzatore utilizzato in quantità tale da avere 100 ppm
di Ti rispetto al polimero essiccato, T= 100°C, P_{H₂} = 8 bar.
Solvente (cicloesano) purificato/anidrificato mediante
distillazione su LiAlH₄ (contenuto di H₂O misurato mediante
titolatore Karl-Fisher);

G.I. fase stirenica a fine reazione < 1.

Tabella 5. Idrogenazione gomme SBS

Prova	Comp.	Soluz. polim.	Conc. polim.	H ₂ O nel solv.*	Ti		scavenger		G.I. fase dienica (%)
		g	peso%	mmol	mg	mmol	tipo	mmol	30'
1	C	400	8	0,041	3,2	0,067	Al(i-Bu) ₃	0,1	99
2	C	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	-	98



Handwritten signature or initials.

Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano;
catalizzatore utilizzato in quantità tale da avere 100 ppm
di Ti rispetto al polimero essiccato,

T= 100°C, P_{H₂} = 8 bar

*Solvente purificato e anidrificato mediante distillazione
su LiAlH₄ (contenuto di H₂O misurato mediante titolatore
Karl-Fisher);

G.I. fase stirenica a fine reazione < 1.

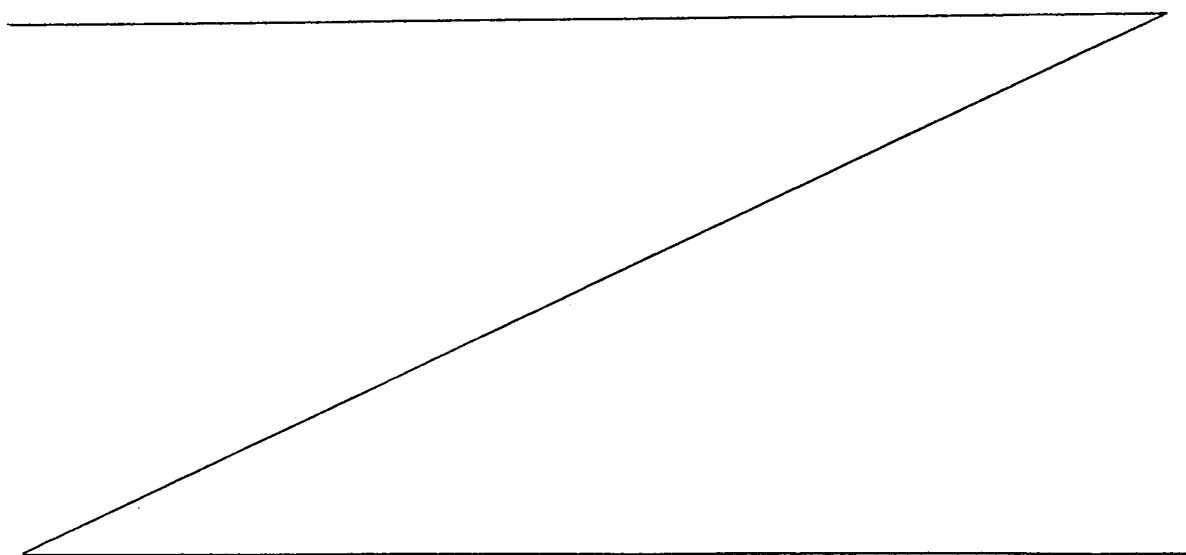


Tabella 6. Idrogenazione gomme SBS

Prova	Comp.	Soluz. polim.	Conc. polim.	H ₂ O nel solvente*	Ti		scavenger		G.I. fase dienica (%) 30'
					mg	mmol	tipo	mmol	
1	D	400	8	0,041	3,2	0,067	Al(i-Bu) ₃	0,1	69
2	D	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	-	62

Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano;
catalizzatore utilizzato in quantità tale da avere 100 ppm
di Ti rispetto al polimero essiccato, T= 100°C, P_{H₂} = 8 bar.

*Solvente purificato mediante distillazione su LiAlH₄
(contenuto di H₂O, misurato mediante titolatore Karl-
Fisher).

G.I. fase stirenica a fine reazione < 1.

**Tabella 7. Idrogenazione gomme SBS con catalizzatore
invecchiato**

4/31

Invecchiato								
Prova	Invecchia- mento	Soluz. polim.	Conc. polim.	H ₂ O nel solvente	Ti		scavenger	G.I. fase
								dienica
	mesi	g	peso%	mmol	mg	mmol		(%) 30'
1	3	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	97
2	6	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	98
3	12	400	12,5	0,039	5,0	0,1	-	98

Tutte le prove sono state effettuate utilizzando il complesso chiamato "A".

Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano;
catalizzatore utilizzato pari a 100 ppm di Ti rispetto al
polimero essiccato, T= 100°C, P_{H₂} = 8 bar

Solvente purificato mediante distillazione su LiAlH₄
(contenuto di H₂O misurato mediante titolatore Karl-
Fisher);

G.I. fase stirenica a fine reazione < 1.

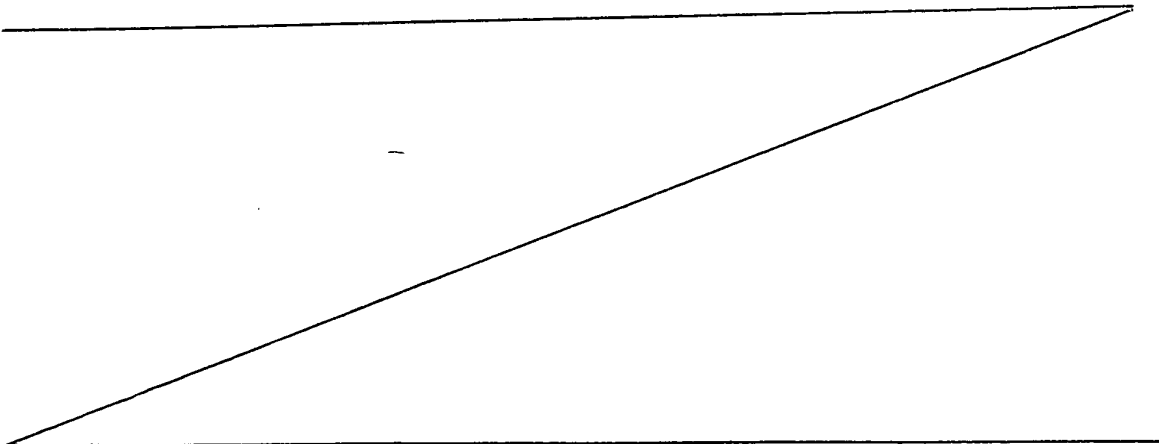


Tabella 8. Idrogenazione gomme SBS
Effetto della Temperatura in assenza di scavenger

Prova	T °C	Soluz. Polim. g	Conc. Polim. peso%	Ti		G.I. fase dienica (%)	
				mg	mmol	30'	60'
1	80	400	12,5	5,0	0,1	70	98
2	130	400	12,5	5,0	0,1	99	99

In queste prove si è sempre utilizzato il composto A. Il tenore in H₂O nel solvente è sempre di 2 ppm (0.039 mmoli). Polimero SBS (30% stirene, 70% diene) in cicloesano; catalizzatore utilizzato = 100 ppm rispetto al polimero essiccato, P_{H₂} = 8 bar

Solvente purificato mediante distillazione su LiAlH₄ (contenuto di H₂O misurato mediante titolatore Karl-Fisher);

G.I. fase stirenica a fine reazione < 1

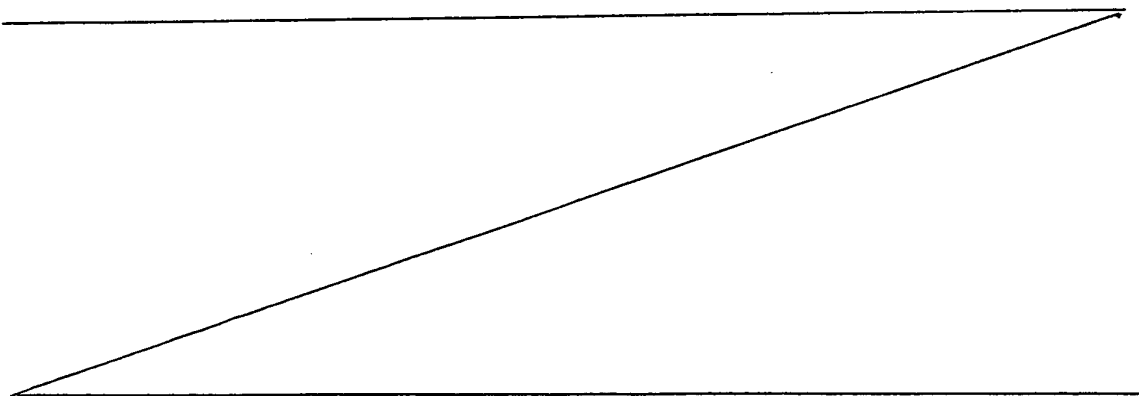
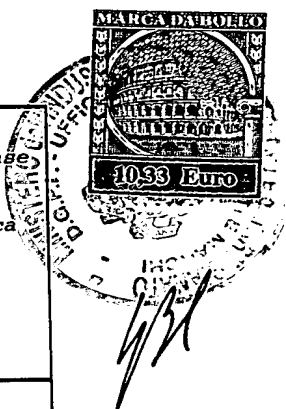


Tabella 2. Idrogenazione gomme SIS

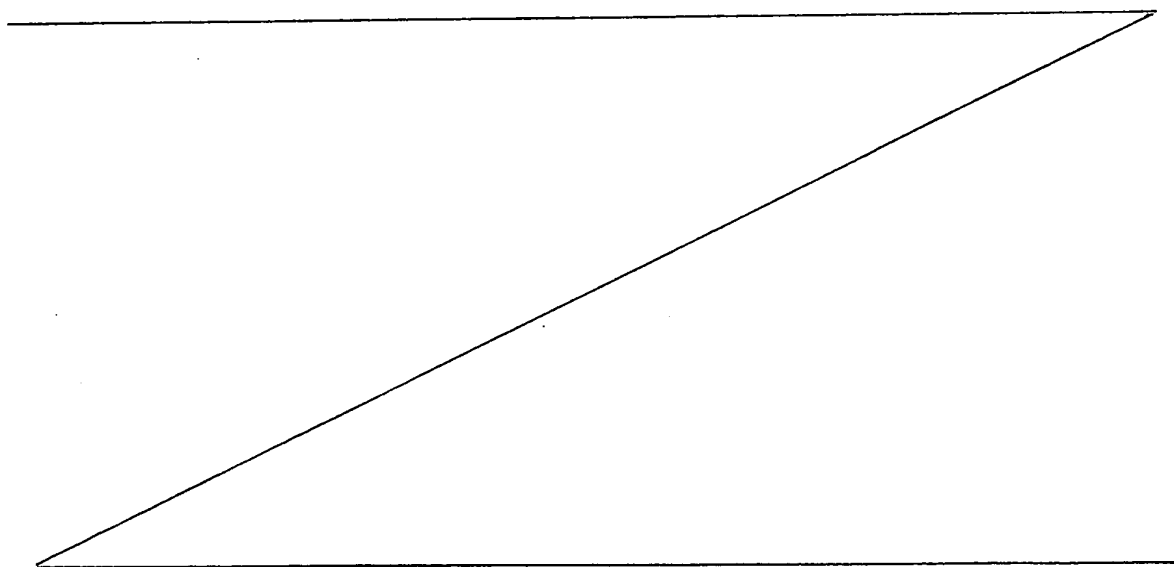
Prova	P(tot)	Composto	Soluzione polimerica g	Conc. polimerica peso%	H ₂ O nel solvente mmol	Ti		G.I fase dienica (%) 120'
	bar					mg	mmol	
1	24	A	400	8	0,041	6,4	0,14	92
2	12	A	400	12,5	0,039	10,0	0,2	83
3	8	A	600	7,5	0,039	9,0	0,19	64



Polimero SIS (30% stirene, 70% diene, MW 50000) in cicloesano; catalizzatore utilizzato pari 200 ppm di Ti rispetto al polimero essiccato, T = 130°C; scavenger assente.

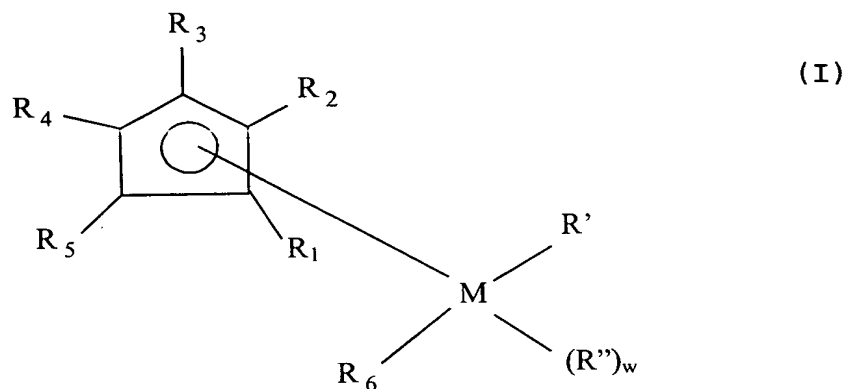
Solvente purificato mediante distillazione su LiAlH₄ (contenuto di H₂O misurato mediante titolatore Karl-Fisher);

G.I. fase stirenica a fine reazione < 1



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la idrogenazione di doppi legami olefinici presenti in polimeri e copolimeri di dieni coniugati, che comprende il mettere a contatto con idrogeno in un solvente inerte il suddetto polimero o copolimero di dieni coniugati in presenza di un sistema catalitico, caratterizzato dal fatto che il suddetto sistema catalitico è essenzialmente costituito da uno o più composti di titanio scelti tra quelli di formula generale (I)



in cui:

M è scelto tra Ti (III) e Ti(IV) e relative miscele;

R'' è scelto tra (i) radicale organico o inorganico avente carattere anionico, diverso da ciclopentadienile o ciclopentadienile sostituito, (ii) gruppo oligomerico di formula generale (II);

i gruppi R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ rappresentano, ciascuno

indipendentemente, atomi o radicali legati al gruppo ciclopentadienilico coordinato al metallo M, e sono scelti tra idrogeno e un qualsiasi altro adatto sostituyente organico o inorganico di detto gruppo ciclopentadienilico;

4/31

R_6 è scelto tra: (a) anione inorganico, (b) gruppo idrocarbilico avente un numero di atomi di carbonio da 1 a 20, (c) R' ;

"w" assume il valore 0 o 1 a seconda della valenza del titanio;

R' è costituito da un gruppo oligomerico avente la seguente formula (II):



in cui:

A rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da un gruppo vinilaromatico polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 6 a 20 atomi di carbonio;

D rappresenta una qualsiasi unità monomerica derivata da una diolefina coniugata polimerizzabile mediante polimerizzazione anionica, avente da 4 a 20 atomi di carbonio;

U rappresenta una qualsiasi generica unità monomerica opzionale derivata da un composto insaturo copolimerizzabile con una qualsiasi delle suddette

diolfine coniugate D o composti vinilaromatici A;

R^I rappresenta un gruppo idrocarbilico avente da 1 a 20 atomi di carbonio,

ciascun indice "x" e "y" può essere indipendentemente zero o un numero intero, purché la somma ($x + y$) sia uguale o maggiore di 2, preferibilmente compresa tra 2 e 50, più preferibilmente tra 2 e 25;

"z" può essere zero oppure un numero intero compreso tra 1 e 20.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il gruppo idrocarbilico (b) di R_6 è scelto tra ciclopentadiene e ciclopentadiene sostituito.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui le unità monomeriche di tipo D in formula (II) sono derivate da 1,3 diolfine aventi da 4 a 20 atomi di carbonio.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui detta 1,3-diolfina è scelta tra 1,3-butadiene, isoprene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui la 1,3-diolfina è scelta tra 1,3-butadiene e isoprene.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui le unità monomeriche di tipo A in formula (II) sono

gzh

composti vinilaromatici scelti tra stirene, α -metil stirene, p-metilstirene, vinilnaftalene.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il composto vinilaromatico è stirene.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la somma $(x + y)$ è da 2 a 50.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nella formula (II) "z" è uguale a zero.

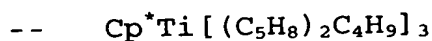
10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nella formula (II) "x" e "z" sono entrambi uguali a zero ed il gruppo R' è costituito da un oligomero di diene coniugato D avente un grado medio di polimerizzazione da 2 a 15.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il gruppo R^I in formula (II) rappresenta un gruppo alifatico, cicloalifatico, aromatico o alchilaromatico avente da 2 a 10 atomi di carbonio.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui R^I è scelto tra ter-butile, n-butile, isopropile.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui U è scelto tra esteri acrilici e metacrilici.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il composto di formula generale (I) è scelto tra:



-- $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_5\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]$

-- $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_8\text{H}_8)_5\text{C}_4\text{H}_9]$

-- $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{C}_4\text{H}_6)_5\text{C}_4\text{H}_9]$

15. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere effettuato ad una temperatura da 20°C a 200°C e ad una pressione da 1 a 50 bar.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui la temperatura è da 70°C a 160°C.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il catalizzatore di formula generale (I) è presente in quantità da 50 a 150 ppm di titanio rispetto al (co)polimero da sottoporre ad idrogenazione.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il solvente inerte contiene uno scavenger di impurezze protiche in quantità massima di 1 mmole/l.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 18, in cui lo scavenger è scelto tra gli alluminio alchili.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 19, in cui lo scavenger è $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i polimeri di dieni coniugati sono scelti tra polimeri di 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 2-metil-1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 4,5-dietil-1,3-ottadiene e 3-butil-1,3-ottadiene.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 21, in cui i dieni coniugati sono scelti tra 1,3-butadiene e isoprene.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i copolimeri di dieni coniugati sono scelti tra i copolimeri tra dieni coniugati e vinil areni.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 23, in cui il vinil arene è lo stirene.

25. Procedimento secondo la rivendicazione 23 in cui i copolimeri di dieni coniugati sono scelti tra gomme stirene - isoprene - stirene (SIS) e stirene - butadiene - stirene (SBS).

5
ax

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavaliere

27 SET. 2002

